

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 octobre 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/73164 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>2</sup> :  
**C23C 30/00, 4/10, 4/06, A47J 36/02** [FR/FR]; Usine de la Casserie, F-25490 Fesches Le Châtel (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
**PCT/FR01/00849**

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HANSZ, Bernard** [FR/FR]; 3, rue Mont Gargot, F-25600 Nomay (FR). **MALAVOLTA, Christophe** [FR/FR]; 49, rue du Commandant Rolland, F-25310 Hermoncourt (FR). **BRUGGER, Emmanuel** [FR/FR]; 2, rue de Beaucourt, F-25490 Dampierre-Les-Bois (FR). **DODANE, Paul** [FR/FR]; 10, rue Gustave Courbet, F-25400 Buxecourt (FR). **CODDET, Christian** [FR/FR]; 19, Faubourg de Belfort, F-90200 Giromagny (FR).

(22) Date de dépôt international : 21 mars 2001 (21.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/03909 28 mars 2000 (28.03.2000) FR

(74) Mandataire : **BERTRAND, Didier**; SA Fedit-Loriot et Autres, Conseils en Propriété Industrielle, 38, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **DJA DODANE JEAN ET ASSOCIES DJA CRISTEL**

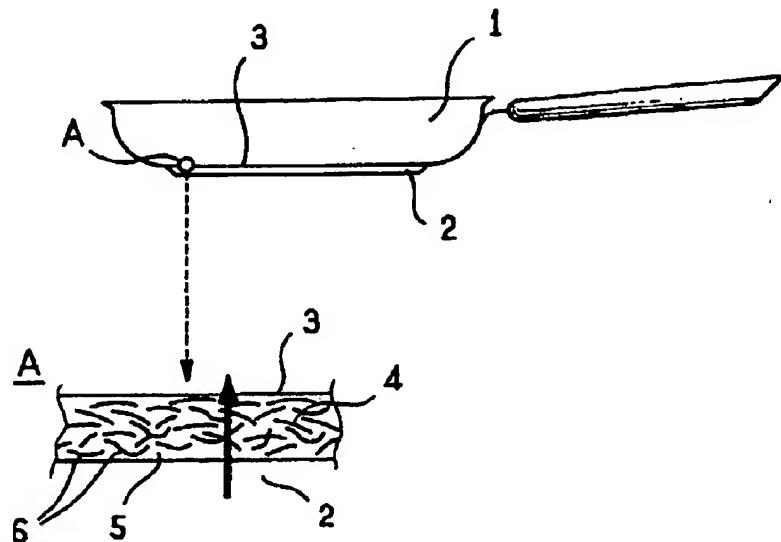
*(Suite sur la page suivante)*

(54) Title: NON-STICK CERAMO-METALLIC COATING FOR COOKING UTENSILS

(54) Titre : REVETEMENT ANTI-ADHERENT CERAMO-METALLIQUE POUR USTENSILES CULINAIRES



**WO 01/73164 A1**



(57) Abstract: The invention concerns a non-stick coating (4) for cooking utensils (1) characterised in that it is selected among the group comprising (a) ceramics alone selected among titanium oxynitrides, titanium suboxides, titanium subnitrides, spinels, mixed spinels; and (b) ceramo-metallic mixtures wherein the ceramics are selected among titanium oxynitrides, titanium suboxides, titanium subnitrides, spinels, cerium fluoride, silicon carbide, pyrolytic carbon, boron carbide, and the metal is titanium.

*(Suite sur la page suivante)*



(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NF, SN, TD, TG).

Publié :

... avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet curasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

---

(57) Abrégé : Ce revêtement anti-adhérent (4) pour ustensiles culinaires de cuisson (1) est caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe comportant (a) les céramiques seules choisies parmi les oxynitrides de titane, les sous-oxydes de titane, les sous-nitrides de titane, les spinelles, les spinelles mixtes ; et (b) les mélanges céramo-métalliques dans lesquels les céramiques sont choisies parmi les oxynitrides de titane, les sous-oxydes de titane, les sous-nitrides de titane, les spinelles, le fluorure de cérium, le carbure de silicium, le carbone pyrolytique, le carbure de bore, et le métal est le titane.

*Revêtement anti-adhérent céramo-métallique pour ustensiles culinaires*

5

La présente invention concerne un revêtement anti-adhérent pour ustensiles culinaires de cuisson, notamment en acier inoxydable, en aluminium, en alliage d'aluminium, en fonte, ou en acier.

On connaît depuis longtemps dans ce domaine des revêtements anti-adhérents à base de polytétrafluoréthylène (PTFE). De tels revêtements sont sujets à des rayures faciles, à une usure prématuée et à une détérioration rapide à la chaleur. On a proposé divers moyens d'améliorer la qualité de ces revêtements, notamment leur résistance à l'abrasion par des ajouts de fibres ou d'oxydes, et leur adhérence au support par des sous-couches d'accrochage adaptées. Par exemple, le document FR 2 768 158 a décrit un revêtement multicouche complexe dont les sous-couches doivent permettre l'amélioration visée ; mais il reste que la couche anti-adhérente elle-même est constituée par la couche supérieure de PTFE, lequel peut subir aux températures élevées auxquelles sont soumis les ustensiles culinaires tels que les poêles pendant la cuisson, une décomposition à chaud.

On a aussi développé des revêtements à base de résines mixtes ou de résines silicones, dans le but d'éviter l'utilisation du PTFE, mais ces techniques ont rencontré les mêmes limitations.

On connaît aussi des revêtements anti-adhérents à base de quasi-cristaux. Malheureusement, les quasi-cristaux sont isolants dans le domaine thermique des cuissons ce qui fait qu'il est difficile d'obtenir une cuisson satisfaisante du point de vue du consommateur (impossibilité de saisir les viandes, etc).

On a déjà utilisé à des fins culinaires des céramiques, soit massives comme le verre ou la céramique connue sous diverses marques (Arcopal®, Vision®, ...) ou en revêtement (notamment de l'oxyde ou du nitre de titane, comme connu par FR 2 608 592 ou EP 0 489 914). Dans le premier cas, les qualités d'anti-adhérence n'étaient pas satisfaisantes, et dans le

second cas, on constatait des fissurations du revêtement, ou le revêtement nécessitait une enduction de PTFE.

Le but de l'invention est de proposer un nouveau type de revêtement anti-adhérent pour ustensiles culinaires, qui ne présente pas ces 5 inconvénients, qui soit sans danger pour le consommateur et permette de réaliser une bonne cuisson d'un point de vue gustatif.

Le but de l'invention est atteint par un revêtement directement en contact alimentaire caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe comportant les mélanges céramo-métalliques dans lesquels les céramiques 10 sont choisies parmi les oxynitrides de titane, les sous-oxydes de titane ( $TiO_x$  où  $x$  est compris entre 1,6 et 1,8), les sous-nitrides de titane ( $Ti_xN$  où  $x$  est compris entre 1 et 2), les spinelles ou les spinelles mixtes (par exemple  $MgAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ), le 15 fluorure de cérium, le carbure de silicium (SiC), le carbone pyrolytique ou le carbure de bore (B<sub>4</sub>C) et le métal est le titane.

Les sous-oxydes de titane sont connus par exemple par les documents US 5 733 489, EP 0 739 325 ou JP 5 009 028 qui décrivent un procédé de fabrication. Les mélanges céramo-métalliques sont connus en eux-mêmes et l'on pourra se reporter aux documents EP 0 810 982, WO 9626167, EP 20 0 789 007, WO 9821379 et surtout WO 9828467 qui décrivent de nombreux composés métallo-céramiques et des procédés de revêtement à base de ces composés. Toutefois, il n'était pas connu par ces documents d'utiliser ces matériaux pour réaliser un revêtement anti-adhérent culinaire.

25 Les mélanges céramo-métalliques à base de titane sont préférés dans l'invention car ils donnent éventuellement lors de la phase de dépôt naissance à des oxydes ou sous-oxydes ou des nitrides ou sous-nitrides de titane qui présentent l'avantage d'être sans danger pour l'alimentation et d'être très stables.

30 Des composés de cette nature montrent une bonne mouillabilité, quelle que soit la composition. La dureté est supérieure à 900 Vickers, ce qui garantit l'absence de rayures par les couverts (la dureté d'un couteau est de l'ordre de 500 Vickers).

35 De préférence, le titane est en quantité dans le mélange entre 20 % et 80 %.

L'épaisseur de la phase spinelle est de l'ordre de 20 à 80  $\mu\text{m}$ .

La mise en œuvre se fait de préférence par voie sèche. On préfère une porosité avec des pores inférieurs à  $10 \mu\text{m}^2$ , et une rugosité caractérisée par des ondulations formant des pics séparés d'au moins  $60 \mu\text{m}$  et avec des pentes de l'ordre de  $120^\circ$  à  $180^\circ$  par rapport à une ligne horizontale moyenne.

Dans le mélange céramo-métallique, la division est nécessaire : la taille des grains de titane, est de préférence inférieure à  $60 \mu\text{m}$  et celle des grains de céramique est inférieure à  $30 \mu\text{m}$ . On recherche de préférence une structure lenticulaire.

D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante de l'invention, se référant aux dessins annexés sur lesquels :

- La figure 1 est en vue schématique avec un détail A en coupe grossie d'un ustensile culinaire incorporant l'invention.
- La figure 2 illustre l'état de rugosité de la surface du revêtement de l'invention ;

La figure 1 illustre une poêle 1 à triple fond 2 destiné à répartir la chaleur sur toute la surface de cuisson et dont la surface supérieure 3 du fond 2, surface en contact avec les aliments à cuire, est constituée d'une couche 4 de revêtement conforme à l'invention, telle qu'un mélange céramo-métallique. La phase métallique 5 favorise le transfert de chaleur constant, tandis que la phase céramique 6 apporte les qualités de dureté et d'anti-adhérence nécessaires.

La figure 2 représente schématiquement une coupe très agrandie de la surface 3 de la couche de revêtement de l'invention. Il est formé des pics 7 séparés par des vallées 8. La distance  $d$  entre les pics est inférieure à  $60 \mu\text{m}$  et les pentes des ondulations forment avec une ligne horizontale moyenne 9 un angle  $\alpha$  compris entre  $120$  et  $180^\circ$ .

A titre d'exemple, on a appliqué avec succès l'invention en utilisant un mélange de carbure de silicium (SiC) et d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) issus des matériaux de départ suivants : SiC de granulométrie comprise entre 1 et  $20 \mu\text{m}$  et oxyde de titane étant une anatase ou un rutile d'une granulométrie comprise entre 1 et  $5 \mu\text{m}$ . On obtient par agglomération des grains de poudre allant de 20 à  $120 \mu\text{m}$ . La concentration en SiC peut

varier de 10 à 60 %. La projection de ce mélange donne une couche antiadhérente.

***REVENDICATIONS***

1. Revêtement anti-adhérent (4) pour ustensiles culinaires de cuisson (1), caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe comportant les mélanges céramo-métalliques dans lesquels les céramiques sont choisies parmi les oxynitrides de titane, les sous-oxydes de titane, les sous-nitrides de titane, les spinelles, les spinelles mixtes, le fluorure de cérium, le carbone de silicium, le carbone pyrolytique, le carbone de bore, et le métal est le titane.
- 10 2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il utilise des mélanges céramo-métalliques à base de titane.
- 15 3. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans le mélange céramo-métallique, le métal est, dans le mélange, en quantité comprise entre 20 % et 80 %.
- 20 4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans le mélange céramo-métallique, la taille des grains métalliques est de préférence inférieure à 60  $\mu\text{m}$  et celle des grains de céramique est inférieure à 30  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la dureté est supérieure à 900 Vickers.
6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente des pores inférieurs à  $10 \mu\text{m}^2$ .
- 30 7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente en surface des ondulations formant des pics séparés d'au moins 60  $\mu\text{m}$  et avec des pentes de l'ordre de 120° à 180° par rapport à une ligne horizontale moyenne.

